

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-31781

(43)公開日 平成5年(1993)2月9日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|-----|--------|
| B 29 C 47/00 | | 7717-4F | | |
| 47/66 | | 7717-4F | | |
| 47/68 | | 7717-4F | | |
| // B 29 K 79:00 | | | | |
| B 29 L 23:22 | | 4F | | |

審査請求 未請求 請求項の数 5(全 4 頁)

| | | |
|----------|-----------------|--|
| (21)出願番号 | 特願平3-280947 | (71)出願人 000001339 グンゼ株式会社 京都府綾部市青野町膳所1番地 |
| (22)出願日 | 平成3年(1991)7月31日 | (72)発明者 田中 章博 滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社滋賀研究所内 |
| | | (72)発明者 北浦 達郎 滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社滋賀研究所内 |
| | | (72)発明者 金武 潤也 滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社滋賀研究所内 |
| | | |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性ポリイミド系チューブ状フィルム

(57)【要約】

【目的】 従来のポリイミド系樹脂と異なる全く新しいタイプの熱可塑性ポリイミド系樹脂を主成分として溶融押出成膜した熱可塑性ポリイミド系チューブ状フィルムを提供する。

【構成】 本発明のフィルムは、水分含有量を30ppm以下の中間分子量のポリイミド系樹脂を、シリンダー内面が特殊合金でライニングされ、シリンダー先端やヘッド付近に沪過用フィルターを配した押出機でチューブ状に溶融押し出し、次いで水槽冷却方式で冷却後、延伸熱固定したものである。このように成膜することによって、優れた寸法精度、膜厚精度を有する熱可塑性ポリイミド系チューブ状フィルムが得られ、広い分野での用途が期待できる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性ポリイミド系樹脂を主成分とする溶融押出成膜されてなる熱可塑性ポリイミド系チューブ状フィルム。

【請求項2】 耐食性合金マトリックスの中に微粒子物質が均一に分散されたライニング層で内表面が被覆されてなるシリンダーを有する押出機により溶融押出成膜されてなる請求項1に記載の熱可塑性ポリイミド系チューブ状フィルム。

【請求項3】 繊維径の大なる金属繊維からなる不織布と繊維径の小なる金属繊維からなる不織布とを積層した複合不織布を、保護層と支持層との間に配し焼結してなる汎過フィルターの取付けられた押出機により溶融押出成膜されてなる請求項1に記載の熱可塑性ポリイミド系チューブ状フィルム。

【請求項4】 押出機に供給する際、水分含有量が30 ppm以下である熱可塑性ポリイミド系樹脂を用いて溶融押出成膜されてなる請求項1に記載の熱可塑性ポリイミド系チューブ状フィルム。

【請求項5】 10,000クラス以下のクリーンルームで溶融押出成膜されてなる請求項1に記載の熱可塑性ポリイミド系チューブ状フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は溶融押出成膜されてなる熱可塑性ポリイミド系チューブ状フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、ポリイミド系フィルムは耐熱性フィルムとして各種の用途に使用されているが、このポリイミド系フィルムは主としてポリイミドの前駆体であるポリイミド酸の溶液から流延法(キャスト法)により薄膜を作り、その後乾燥・脱水・閉環させてフィルムを成膜するのが一般的であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 流延法により成膜されたポリイミド系フィルムは製造の際生産性が劣り、溶剤を使用するために環境汚染や衛生上にも問題があり、しかも高価格なものであった。

【0004】 本発明者らは上記の課題を解決するため、熱可塑性ポリイミド系樹脂を主成分とした素材を用いて溶融押出法により極めて高い寸法精度と膜厚精度のチューブ状フィルムを得るべく種々研究を重ねてついに本発明に到達した。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は熱可塑性ポリイミド系樹脂を主成分とし溶融押出成膜された寸法精度、膜厚精度が優れた熱可塑性ポリイミド系チューブ状フィルムに関する。

【0006】 本発明に係る熱可塑性ポリイミド系樹脂としては、従来の熱硬化型、または非熱硬化型イミド型樹

2

脂のいずれとも異なる全く新しいタイプの熱可塑性ポリイミド系樹脂である。このような樹脂としては、例えば高化式フローテスター(ダイ10mm×0.1mm, 予熱時間5min)を用いて融点付近の380~420°Cで測定した溶融粘度が1,000~4,000ボイズのものを例示できる。斯かる溶融粘度の低い熱可塑性ポリイミド系樹脂を用いて溶融押出成膜するために、優れた寸法精度、膜厚精度を有する熱可塑性ポリイミド系チューブ状フィルムを容易に成膜出来る。この際、溶融粘度が上記範囲以外の熱可塑性ポリイミド系樹脂を溶融押出成膜してもよいが、寸法精度、膜厚精度が低下する傾向になり好ましくない場合が多く、また成膜も困難である場合が多い。しかしながら、溶融粘度が上記範囲以外の熱可塑性ポリイミド系樹脂も用途によっては使用可能であり、必ずしも上記の範囲のみに限定されない。

【0007】 本発明の熱可塑性ポリイミド系樹脂は単独で溶融押出成膜してもよいが、熱伝導性を向上させるために無機系充填剤を混合してもさしつかえなく、このことに特に制限はない。この際、斯る無機系充填剤としては、導電性カーボン、タルク、チタン酸フィスカー、チッ化ポロン等を例示できるが、これのみに制限されない。又、熱可塑性ポリイミド系樹脂の性能を著しく低下させないならば安定剤、滑剤、界面活性剤、顔料、ポリイミド系樹脂以外の樹脂等を添加してもよく、このことは特に制限されない。

【0008】 本発明に係る熱可塑性ポリイミド系樹脂は押出機に供給する際に水分含有量が30ppm以下になるように除湿乾燥する事が好ましく、水分含有量が30ppm以上になるとポリイミド系樹脂が分解しやすく、熱可塑流動性が悪化し、フィルムに気泡等が発生する現象等によって、寸法精度、膜厚精度が優れた熱可塑性ポリイミド系チューブ状フィルムを成膜できない場合が多く好ましくないケースもある。勿論、水分含有量が30ppm以上の状態で押出機に供給してもいっこうに差しつかえない。

【0009】 本発明の熱可塑性ポリイミド系チューブ状フィルムは一般的には環状ダイスを取付けた押出機を用いて溶融押出でチューブ状に成膜されるが、この際、押出機のシリンダーがチッ化銅であると、チッ化銅等が酸化されてフィルムの中に金属酸化物が混入する場合が多く、熱可塑性ポリイミド系フィルムの優れた性能を低下させる傾向があり、チッ化銅製のシリンダーを有する押出機を使用するのは好ましくない場合が多い。しかし乍ら必要ならばチッ化銅製のシリンダーを使用してもよく特に制限されない。

【0010】 本発明の熱可塑性ポリイミド系フィルムを成膜するのに用いる押出機のシリンダーには、シリンダーの内周面を特殊合金層で均一にライニングする事が好ましく、斯る特殊合金層としては硬い耐食性合金マトリックスの中にカーボン、マンガン、ケイ素、ボロン、ニ

50

3

ッケル、コバルト、クロム、タングステン、カーバイト等一種もしくは二種以上が均一に分散されたライニング材を例示できるが、必ずしもこれのみに限定されずチッ化鋼の酸化を防止できるものであればこれ以外でもよい。

【0011】押出機に使用されるスクリューは急圧縮タイプが好ましく $L/D = 24 \sim 29$ のものを例示できるが、必ずしもこの値のみに限定されるものではない。

又、スクリューは硬質クロームメッキを施しておく事が一般的であるが、このことも特に制限はない。

【0012】押出機の例えればシリンダー先端やヘッド付近にはフィルムにゲル分子が混入するのを防止するために、必要ならば、ゲル済過用フィルターを取り付けてもよい。この際、斯る済過用フィルターとしては、例えば纖維径の大なる金属纖維の不織布と纖維径の小なる金属纖維の不織布とを積層したものをメッシュ状（例えばステンレス製）の保護層とメッシュ状（例えばステンレス製）の支持層の間に挟み込み、かかる後焼結し一体化に加工した度目 5μ 程度の目の細かいものが好ましいが、この値は特に制限はない。このようなものとしてはリーフ型フィルターのものを例示するが、必ずしもこれのみに限定されず樹脂のゲル分子を済過できるものであれば、これ以外でもよく特に制限はない。

【0013】本発明の熱可塑性ポリイミド系チューブ状フィルムを成膜するには上記の押出機に環状ダイスを取付け、環状ダイスから押出されたチューブ状の内部に空気等気体を吹き込み、所定の径（ダイスの押出径より小さくてもよい）とした後冷却するインフレート法やデフレート法が好ましい。この際、環状ダイスは特に制限はないがスパイラルマンドレル方式のものが好ましいが、これのみに限定されない。又、Tダイスを取付けてフラット状フィルムに成膜してもよく特に制限はない。

【0014】冷却方法としては、特に限定されずインサイドマンドレル法、外部冷却法等適宜な方法を採用すれば良いが、特に好ましい例としては真空水槽を例示できる。真空水槽とは真空ポンプ等により内部を減圧状態にされたサイジングスリーブと冷却水槽とを有する構造であり、サイジングスリーブの内環表面即ちチューブと接する面は平滑性の良好な材質（例えは鏡面仕上の施された金属やフッ素樹脂等）からなり、細孔が付設されている。この細孔により常にチューブ状フィルムと接する面が減圧状態となり、これによりチューブ状フィルムの外径がスリーブ内環表面に沿って一定の径に規制される、この際必要ならばスリーブの内環表面に少量の水等を供給してスリーブ内環とチューブ状フィルム外表面との間に薄い水膜を形成させてもよい。このような真空水槽によりチューブ状フィルムの外径が正確に規制されて冷却されると共にその表面状態も良好なものになり寸法精度は優れたものになる。

【0015】この際、前記冷却水槽は一般的なものでチ

4

ューブ状フィルム外表面が直接水と接している構造であっても、内部に冷却用媒体が出入りするジャケットを有する直接水と接することのない環状構造であってもよく特に制限はない。

【0016】本発明に係る熱可塑性ポリイミド系チューブ状フィルムは前述した押出機で成膜する際の押出条件としては適宜に定めればよく特に制限されないが、具体的には供給部 $310 \sim 360^{\circ}\text{C}$ 、圧縮部 $360 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 、溶融部 $370 \sim 410^{\circ}\text{C}$ 、ダイス温度 $370 \sim 410^{\circ}\text{C}$ 程度の値を例示できる。しかしながらこれらの値は特に限定されない。スクリュウのスパイラル数は供給部 $9 \sim 15$ 、圧縮部 $3 \sim 8$ 、溶融部 $7 \sim 8$ を好適なものとして例示できるが、この値は一例であって必ずしもこれのみに限定されない。

【0017】本発明の熱可塑性ポリイミド系チューブ状フィルムは高温での機械的強度等を向上させるためには、2軸もしくは1軸に延伸し、更に必要ならばヒートセットすることによって結晶化することが望ましい。結晶化する際の結晶化度は特に制限しないが結晶化度 $10 \sim 35\%$ にすることが好ましい。この場合、結晶化度が 10% 以下になると 200°C 以上で熱変形が発生し好ましくない場合が多く、結晶化度 35% 以上になるとモロくなりフィルムにクラックが発生し好ましくない場合が多いが、用途によっては、かかる範囲以外の値のものも使用可能である。この際、前記した延伸やヒートセットを行なわなくとも本発明の範囲であることは勿論である。

【0018】延伸方法は特に制限はなく、適宜の方法で実施すればよい。延伸条件は特に制限はないが、延伸温度は $250 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 、延伸倍率は $1.2 \sim 3$ 倍が好ましく、延伸温度が 250°C 以下になると均一な延伸が困難な傾向になり、 350°C 以上になると強度アップ等の延伸効果が認められない場合が多く、また延伸倍率が 1.2 倍以下になると結晶化が充分でなく強度、剛性率の向上が期待できず、 3 倍以上に延伸すると膜厚精度が低下しやすい傾向になり、延伸倍率は大きい程この膜厚精度低下が著しく好ましくない場合が多い。勿論、これらの値はあくまでも一例であり、必要ならば上記の範囲を越えても差し支えなく、特に制限を受けるものでない。

【0019】必要に応じて行なわれるヒートセットは延伸終了後そのままの状態で連続して行なう事が一般的であるが、これのみに限定されず、その他適宜な方法で行なえばよい。ヒートセット温度は特に制限はないが $300 \sim 350^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 300°C 以下では熱固定が不十分で寸法精度が低下する場合が多く、 300°C 以上になると機械的性能が低下する傾向になりがちであり、又、ヒートセット時間はヒートセット温度によって変化するが通常 $10 \sim 30$ 分が好ましく 10 分未満では熱固定が充分でなく寸法安定性が低下する場合が多く、 30

5

分以上になるとフィルムの膜厚精度が低下しがちであるが用途によっては、これらの範囲以外の値でも成膜可能でありかかる値は特に制限されない。

【0020】上記した熱可塑性ポリイミド系フィルムの成膜はフィルムの中に異物等が混入するのを防止するためにクリーンルームで行なう事が望ましいが、このことに特に制限されない。この際、クリーンルームのクリーン度は1立方フィートの空気中に含まれる0.1μ以上の粒子の数が10,000以下が好適であり少なければ少ない程歩留の向上が期待できる。勿論従来の如く敢てクリーンルームで行なわなくてもよく、用途によっては通常の室で成膜すればよい。

【0021】上記により成膜された熱可塑性ポリイミド系チューブ状フィルムは耐熱性、機械的特性、寸法安定性、膜厚精度、難燃性、耐摩擦、摩耗性、電気的特性等に優れ、フレキシブルプリント基板、電気部品の絶縁用フィルム、シートベルト、食品用トレー、医療用部品、光学部品機材等の用途展開が期待でき用途については特に制限はない。

【0022】以下実施例について本発明を説明する。

【0023】

【実施例】熱可塑性ポリイミド樹脂のペレット（ガラス転移温度250°C、融点388°C、高化式フローテスター-420°Cで測定した溶融粘度2927ポイズ）を棚段乾燥機で循環熱風温度300°Cで2時間乾燥しペレットの表面のみを結晶化させた後、密封式の除湿型ホッパー ドライヤーで250°C、10時間乾燥させ水分含有量1.0 ppmにした。次いで、該ペレットをホッパーに供給し窒素置換しながら、シリンダー温度360～390°Cに加熱されたシリンダー内面をX-アロイ800（富士

10

インダストリーズ社製）でライニングされた押出機に送り込み溶融し、シリンダーの先端とダイスの間に取付けた度目5μの前記したリーフ型フィルターを通過させ、外径32φ、内径30φ、温度390°Cの環状ダイスから溶融押出した。溶融押出された溶融状フィルムを、真空水槽方式で内径245φのサイジングスリーブに吸引させて冷却し熱可塑性ポリイミドチューブ状フィルムを成膜した。このフィルムは厚み5.0±5μ、周長7.5.4±0.5mmであった。こうして得られたチューブ状フィルムを290°Cで円周方向に2倍、綫方向に1.2倍に延伸した後、310°Cで熱セットを行なったところ、得られたフィルムは厚み2.0±2μ、周長1.5.0.8±0.2mmであった。この熱可塑性ポリイミド系チューブ状フィルムの成膜はクリーン度10,000のクリーンルームで成膜したので異物の混入は認められなかった。

【0024】

【比較例】熱硬化型ポリイミド系樹脂では押出成膜出来なかった。

【0025】

【発明の効果】本発明は以上の通りである。本発明の熱可塑性ポリイミド系チューブ状フィルムは特に寸法精度、膜厚精度に優れる好ましいもので、例えばFPC（フレキシブルプリント基板）、電線の絶縁用フィルム、耐熱性を利用した精密電気電子部材例えば複写機、プリンターの各種ベルト例えは定着ベルト等に好適であり、また寸法精度が良好なので精密機材等の駆動用ベルトに利用可能である。更に食品用、医療用、光学用部品の機材、その他あらゆる分野で種々の用途が期待できるものである。

30

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 勉

滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株
式会社滋賀研究所内

(72)発明者 脇中 敏

愛知県江南市大字村久野字平野1番地 グ
ンゼ株式会 社江南工場内